

1 / 1 DWPI - ©Derwent

AN - 1968-90126P [00]

TI - Thermal stabiliser for polyamides

DC - A00

PA - (FARB) FARBENFAB BAYER AG

NP - 2

NC - 2

PN - BE-694473 A 0 DW1968-00 *

DE1258079 A 0 DW1968-01

PR - 1966DE-F048503 19660223

AB - BE-694473 A

Thermal stabiliser for polyamides comprising Cu cpd. (I) and quaternary ammonium salt of polyhydriodic acid (II) of general formula HIX (where x is 3, 5, 7 or 9), opt. with a P cpd. (III). (I), (II) and (III) are added to the polyamide; (III) pref. before extraction.

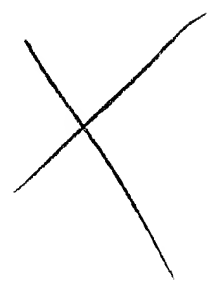
The polyamide is pref. polycaprolactam. The stabilised product contains 0.0001-0.2% wt. Cu and 0.001-5% wt. I₂, pref. 0.01-0.5% wt. (II) is pref. quaternary ammonium polyiodide, e.g. tetrapropyl ammonium, pentaiodide, tetraethylene ammonium triiodide. (I) are e.g. CuCl₂, CuSO₄ etc., or Cu salts of organic acids or Cu complexes.

MC - CPI: A05-F01B A08-A04

UP - 1968-00

UE - 1968-01

B
#5





AUSLEGESCHRIFT

1 258 079

Nummer: 1 258 079

Aktenzeichen: F 48503 IV c/39 b

Anmeldetag: 23. Februar 1966

Auslegungstag: 4. Januar 1968

1

Gegenstand der Erfindung ist die Stabilisierung von Polyamiden unter Verwendung einer Kombination von Kupferverbindungen und Jodverbindungen als Stabilisatoren.

Formkörper aus Polyamiden, die durch Polymerisation sowohl von Diaminen und Dicarbonsäuren als auch von Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen erhalten worden sind, z. B. Fäden, Borsten, Folien usw., werden durch Einwirkung von Luft und Sauerstoff, besonders bei höheren Temperaturen, geschädigt, und zwar in der Weise, daß die relative Viskosität abfällt und die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften schlechter werden. Gleichzeitig färbt sich das Polyamid in zunehmendem Maße braun.

Es ist bekannt, Polyamide gegen die schädigenden Einflüsse von Luft und Sauerstoff bei höheren Temperaturen durch Zusätze von Stabilisatoren zu schützen. Als Stabilisatoren wurden schon Schwermetallsalze anorganischer oder organischer Säuren verwendet, beispielsweise Kupfersalze anorganischer oder organischer Säuren, Derivate der Sauerstoffsäuren des Phosphors, aromatische Amine oder Phenole. Bevorzugt wurden auch Kombinationen dieser Verbindungsgruppen miteinander oder mit Verbindungen, die allein keine Stabilisatorwirkung haben, wie (Erd-) Alkalihalogenide, Jod, Arylsulfonsäuren, Mercaptobenzimidazol usw., verwendet. Besonders die Kombination von Kupfersalzen mit Alkali-, Erdalkali- oder substituierten Ammoniumjodiden hat eine gute Stabilisatorwirkung.

Die bisher verwendeten Jodide sind jedoch durch Wasser extrahierbar, so daß ihr Zusatz zu Polyamiden, die durch Extraktion mit Wasser von monomeren Anteilen befreit werden müssen, z. B. Polycaprolactam oder Mischpolyamiden des Caprolactams, vor dieser Extraktion nicht möglich ist. Die Zugabe nach der Extraktion erfordert aber einen zusätzlichen Arbeitsgang, da das Polyamid zur homogenen Vermischung mit den Stabilisatoren wieder aufgeschmolzen werden muß. Die Extrahierbarkeit der Jodide ist auch in solchen Fällen von Nachteil, wo das stabilisierte Polyamid auf Anwendungsgebieten eingesetzt werden soll, die es in Berührung mit Wasser oder wäßrigen Lösungen bringen.

Aus der britischen Patentschrift 922 706 ist die Verwendung der Kupfersalze von jodsubstituierten Carbonsäuren zur Stabilisierung von Polyamiden bekannt. Bei diesen Kupfersalzen liegt das Verhältnis Jod zu Kupfer fest und erreicht bei den aufgeführten Verbindungen den maximalen Wert von 4:1 im Falle des Kupfersalzes der Jodessigsäure. Außerdem sind solche Kupfersalze stark gefärbt und

Stabilisierung von Polyamiden

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
5090 Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl Heinz Hermann,
Dr. Hans Rudolph, 4150 Krefeld-Bockum

2

führen zu entsprechenden Verfärbungen des Polyamids.

Demgegenüber kann bei der erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatorkombination das Verhältnis Jod zu Kupfer beliebig eingestellt werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Stabilisatorwirkung mit steigendem Verhältnis Jod zu Kupfer zunimmt (s. Tabelle, lfd. Nr. 1 bis 3 und 6 und 7), das daher, vor allem bei niedrigen Kupfergehalten im Polyamid (20 bis 60 ppm), zwischen 5:1 und 40:1 liegen sollte.

Weiterhin können die Ammoniumpolyjodide vorteilhaft in Kombination mit farblosen Kupferverbindungen, z. B. den Komplexverbindungen aus Kupfer(I)-salzen und Phosphinen, Phosphiten oder Cyaniden, verwendet werden, so daß Verfärbungen des Polyamids vermieden werden (s. Tabelle, lfd. Nr. 1 bis 4 und 6 bis 8).

Es wurde nun gefunden, daß dieser Nachteil vermieden werden kann, wenn als Stabilisator die Kombination einer Kupferverbindung mit dem quartären Ammoniumsalz einer Polyjodwasserstoffsäure der allgemeinen Formel HJ_x , wobei $x = 3, 5, 7$ oder 9 ist, gegebenenfalls zusammen mit einer Phosphorverbindung, verwendet wird, vor, während oder nach deren Polykondensation. Beispiele solcher quartären Ammoniumpolyjodide sind: Tetraäthylammoniumtrijodid, Tetrapropylammoniumtrijodid, Tetraäthylammoniumpentajodid, Tetrapropylammoniumpentajodid, Tetraäthylammoniumheptajodid oder Tetrapropylammoniumenneajodid.

Die Polyjodide sind aus Tetraalkylammoniumjodiden und Jod durch Kochen in Alkohol leicht zugänglich und wegen ihrer geringen Flüchtigkeit bequem zu handhaben.

Als Kupferverbindungen können die Salze anorganischer Säuren, z. B. $Cu(II)Cl_2$, $Cu(I)Cl$, $Cu(II)Br_2$, $Cu(I)Br$, $Cu(I)I$, $Cu(I)CN$ oder $Cu(II)SO_4$, die Salze organischer Carbonsäuren, z. B. Cu-acetat, Cu-stearat,

Cu-benzoat, die Cu-Salze ein- oder mehrwertiger Phenole, außerdem die Komplexverbindungen solcher Kupfersalze mit Ammoniak, Aminen, Amiden, Lactamen, Phosphiten, Phosphinen, Cyaniden usw. verwendet werden.

Die quartären Ammoniumpolyjodide werden zweckmäßig in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Polyamid 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, Jod enthält. Die Kupferverbindungen werden in einer Menge zugesetzt, daß das Polyamid 0,0001 bis 0,2, vorzugsweise 0,001 bis 0,02 Gewichtsprozent Kupfer enthält.

Die Stabilisatorkombination aus quartärem Ammoniumpolyjodid und Kupferverbindung kann dem polyamidbildenden Ausgangsgemisch vor der Polymerisation zugesetzt werden und die Polymerisation anschließend in bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Stabilisatorkombination zusammen oder getrennt, gegebenenfalls auch in Form eines Konzentrats in Polyamid, erst während oder nach der Polymerisation mit der Polyamidschmelze zu vermischen, wobei bekannte Mischvorrichtungen, wie Extruder, Knetter oder Rührer, benutzt werden können. Die stabilisatorhaltigen Polyamide können im Anschluß an ihre Herstellung durch Extraktion mit Wasser von monomeren Anteilen befreit werden, ohne daß sich der Jodgehalt wesentlich verringert. Gegebenenfalls können dem Polyamid vor, während oder nach der Polymerisation zusätzlich zu den quartären Ammoniumpolyjodiden und Kupferverbindungen noch Phosphorverbindungen zugesetzt werden, um eine verbesserte Stabilisierung oder ver-

minderte Verfärbung zu erreichen. Solche Phosphorverbindungen können primäre, sekundäre oder tertiäre Salze der Phosphorsäure oder phosphorigen Säure, die beiden Säuren selbst, deren Ester oder Amide oder Phosphine sein.

Neben den Stabilisatoren können die Polyamide noch übliche Zusätze, wie Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, optische Aufhellungsmittel, Füllstoffe, wie Glas- oder Asbestfasern, Gleit- und Entformungsmittel, Weichmacher oder Kristallisationsanreger enthalten. Die stabilisierten Polyamide, die insbesondere gegen die oxydative Schädigung bei höheren Temperaturen stabilisiert sind, eignen sich hervorragend für die Herstellung von technischer Seide für Fischnetze, Treibriemen, Förderbänder, Reifencord oder Formkörpern, die einer thermischen Belastung bei freiem Zutritt von Luft oder Sauerstoff ausgesetzt sind.

Beispiel 1

1 kg eines auf übliche Weise hergestellten farblosen Polycaprolactams mit einer relativen Viskosität (gemessen an der 1%igen Lösung in m-Kresol) von 3,12 werden mittels einer üblichen Schneckenpresse aufgeschmolzen und dabei mit einer Kupferverbindung und einem quartären Ammoniumpolyjodid homogen vermischt. Das stabilisatorhaltige Polycaprolactam wird als Borste von etwa 3 mm Durchmesser abgesponnen, zu Granulat zerhackt und getrocknet. Das Granulat wird dann in einem Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt aufbewahrt und nach 144, 500 und 1000 Stunden die relative Viskosität gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Lfd. Nr.	Polyjodid	g	% J im Polyamid	Kupferverbindung	g	% Cu im Polyamid	Farbe des Polyamids	Relative Viskosität nach Vermischung			
								144	500	1000	Stunden
1	Tetramethylammoniumtrijodid	0,27	0,02	Cu(I)J · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,18	3,70	3,30	3,00
2	Tetramethylammoniumtrijodid	0,67	0,05	Cu(I)J · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,20	3,90	3,48	3,10
3	Tetramethylammoniumtrijodid	1,3	0,1	Cu(I)J · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,18	4,16	3,85	3,41
4	Tetramethylammoniumtrijodid	0,67	0,05	K ₃ [Cu(CN) ₄]	0,50	0,012	farblos	3,21	4,01	3,56	3,16
5	Tetramethylammoniumtrijodid	0,67	0,05	Cu(II)-acetat · 1H ₂ O	0,34	0,012	grünlich	3,16	3,81	3,30	2,98
6	Tetramethylammoniumpentajodid	0,25	0,02	Cu(I) · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,21	3,67	3,38	3,02
7	Tetramethylammoniumpentajodid	0,63	0,06	Cu(I) · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,20	3,96	3,64	3,23
8	Tetramethylammoniumpentajodid	0,63	0,06	K ₃ [Cu(CN) ₄]	0,50	0,012	farblos	3,18	4,00	3,68	3,31
9	Tetramethylammoniumpentajodid	0,63	0,06	Cu(II)Cl ₂ · 2H ₂ O	0,27	0,011	grünlich	3,19	3,84	3,38	3,03
10	—	—	—	Cu(I)J · 2Triphenylphosphin	1,26	0,011	farblos	3,12	3,43	3,12	2,90
11	—	—	—	K ₃ [Cu(CN) ₄]	0,50	0,012	farblos	3,15	3,15	2,78	2,58
12	—	—	—	Cu(II)-acetat · 1H ₂ O	0,34	0,012	grünlich	3,16	3,18	2,82	2,46

Beispiel 2

10 kg geschmolzenes, monomerenhaltiges Polycaprolactam werden in einer üblichen Mischvorrichtung mit 12 g Cu(I)J · 2 Triphenylphosphin und 7 g Tetramethylammoniumtrijodid (entsprechend 5,4 g Jod) homogen vermischt. Anschließend wird das Polycaprolactam durch eine Düse als Borste von etwa 3 mm Durchmesser abgesponnen, zu Granulat zerhackt und durch Extraktion mit Wasser bei 80 bis 90°C von den monomeren Anteilen befreit. Nach der Trocknung hat das Polycaprolactam einen Cu-Gehalt von 0,011% und einen Jod-Gehalt von 0,042%.

Bei einem auf gleiche Weise unter Zusatz von 6 g Tetramethylammoniumpentajodid (entsprechend 5,4 g Jod) an Stelle von Tetramethylammoniumtrijodid durchgeführten Versuch enthält das Polycaprolactam nach der Extraktion und Trocknung 0,011% Cu und 0,046% Jod.

Bei einem auf gleiche Weise durchgeführten Vergleichsversuch unter Zusatz von 7 g KJ (entsprechend 5,4 g Jod) an Stelle der quartären Ammoniumpoly-

jodide enthält das Polycaprolactam nach Extraktion und Trocknung 0,011% Cu und weniger als 0,005% Jod.

Bei einem auf gleiche Weise durchgeführten Vergleichsversuch unter Zusatz von 11,8 g Benzyltrimethylammoniumjodid (entsprechend 5,4 g Jod) an Stelle der quartären Ammoniumpolyjodide enthält das Caprolactam nach der Extraktion und Trocknung 0,011% Cu und weniger als 0,005% Jod.

Patentanspruch:

Verwendung einer Kupferverbindung und eines quartären Ammoniumsalzes einer Polyjodwasserstoffsäure der allgemeinen Formel HJ_x , wobei x 3, 5, 7 oder 9 ist — gegebenenfalls zusammen mit einer Phosphorverbindung —, zur Wärmestabilisierung von Polyamiden, vor, während oder nach deren Polymerisation.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Britische Patentschrift Nr. 922 706.